

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi KUSUDOU, et al.

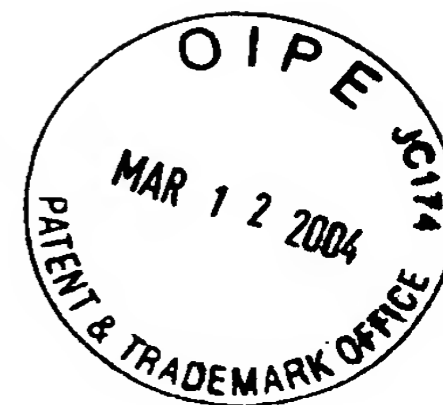
GAU: 2661

SERIAL NO: 10/624,588

EXAMINER:

FILED: July 23, 2003

FOR: POLYVINYL ACETAL AND ITS USE



REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

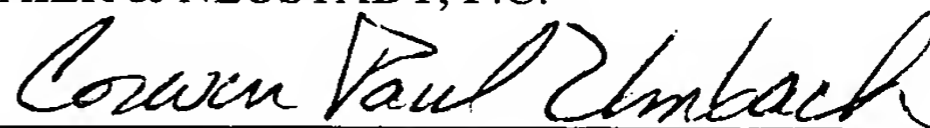
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-214093	July 23, 2002
JAPAN	2002-214095	July 23, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月23日  
Date of Application:

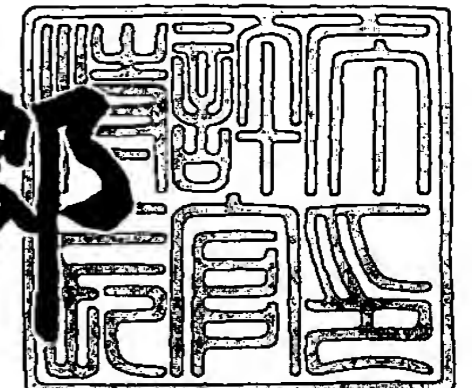
出願番号 特願2002-214093  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-214093]

出願人 株式会社クラレ  
Applicant(s):

2003年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01774AP00

【提出日】 平成14年 7月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D129/14

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 楠藤 健

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 熊木 洋介

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 藤原 直樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 和久井 康明

    【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インキまたは塗料用バインダー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 3 0 ～ 7 0 0、けん化度が 8 0. 0 ～ 9 9. 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が 4 5 ～ 8 0 モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 2】 ビニルアルコール系重合体におけるイオン基の平均含有量が全単量体単位に対して 0. 1 5 モル%以上であることを特徴とする請求項 1 記載のインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 3】 イオン基がカルボン酸およびスルホン酸またはこれらの塩から選ばれる少なくとも 1 種の基である請求項 1 または 2 記載のインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 4】 ビニルアセタール系重合体が、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 3 0 ～ 7 0 0、けん化度が 8 0. 0 ～ 9 9. 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をブチラール化して得られる、ブチラール化度が 6 0 ～ 8 0 モル%のビニルブチラール系重合体である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインキまたは塗料用バインダー。

【請求項 5】 末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が 3 0 ～ 7 0 0、けん化度が 8 0. 0 ～ 9 9. 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が 4 5 ～ 8 0 モル%のビニルアセタール系重合体 (A)、および重合度が 3 0 ～ 1 0 0 0、けん化度が 8 0. 0 ～ 9 9. 9 9 モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が 4 5 ～ 8 0 モル%のビニルアセタール系重合体 (B) を、 $5/95 \leq (A)/(B) \leq 100/0$  の重量比で含有するインキまたは塗料用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明が属する技術分野】

本発明は、ビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーに関する。

### 【 0 0 0 2 】

#### 【従来の技術】

ビニルアセタール系重合体は、ビニルアルコール系重合体をアルデヒド化合物を用い、酸性条件下でアセタール化することにより得られることが古くから知られている。ビニルアルコール系重合体は、通常、ビニルアルコール単位およびビニルエステル単位を有することから、該ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより得られるビニルアセタール系重合体は、これら 2 種類の単量体単位に加え、ビニルアセタール単位を含む少なくとも 3 種類の単量体単位から構成される。近年、多種類のビニルアルコール系重合体が提案されるようになっていことから、これらと種々のアルデヒドを組合わせることにより、多くの種類のビニルアセタール系重合体が知られるようになってきている。

その中でも、ビニルアルコール系重合体とホルムアルデヒドとから製造されるビニルホルマール系重合体、ビニルアルコール系重合体とアセトアルデヒドとから製造されるビニルアセタール系重合体、およびビニルアルコール系重合体とブチルアルデヒドとから製造されるビニルブチラール系重合体は、商業的に重要な位置を占めている。

### 【 0 0 0 3 】

特に、ビニルブチラール系重合体は、自動車や建築物の窓ガラスの中間膜として用いられているだけでなく、セラミック成形用バインダー、感光性材料、インキ用分散剤などの種々の工業用分野において広く用いられている。工業用分野のうち、例えば、塗料の分野では、自動車用の塗料、焼付けエナメル、ショッププライマー、ウォッシュプライマー、粘着剤ラッカー、タールまたはニコチン上の絶縁コート、プラスチック用の塗料、ニトロセルロースラッカー、ペーパーワニスなどに用いられている。また、包装材をプリントするのに用いられる印刷インキのバインダーとして、低溶液粘度のビニルブチラール系重合体が用いられている。この印刷インキは、有機質基体および無機質基体に対する粘着性が優れていることから、ポリオレフィンフィルム、金属箔、セルロースアセテートフィルム

、ポリアミドフィルムおよびポリスチレンフィルムをプリントするのに適している。

特に近年、印刷機は高速で運転されることが多いことから、印刷機の高速運転を実現するために、印刷インキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、かつ印刷により成形される塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいことが必要であるとされている。一般的に、印刷インキにおいて顔料含有率を高くするためには、その溶液粘度を低くすることが重要である。印刷インキの溶液粘度を低くするためには、低重合度のビニルアセタール系重合体を使用することが考えられるが、完全けん化ビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される低重合度ビニルアセタール系重合体を用いる場合には、ビニルアセタール系重合体の水溶液がゲル化しやすい、顔料含有率を高くすることができないなどの問題点があった。

#### 【0 0 0 4】

これらの問題点を解決する目的で、例えば、特定の加水分解度を有するビニルアルコール系重合体から製造されるビニルブチラール系重合体を用いる方法（特開平 1 1 - 3 4 9 8 8 9 号公報）、1 - アルキルビニルアルコール単位および 1 - アルキルビニルアセテート単位を有するビニルアルコール系重合体を原料としたビニルアセタール系重合体を用いる方法（特表 2 0 0 0 - 5 0 3 3 4 1 号公報）などが提案されている。しかしながら、これらの方法によって、上記の問題点についてある程度の改善効果は見られるものの、必ずしも満足すべき効果が得られているとはいえない。

#### 【0 0 0 5】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインク分散性を有するインキまたは塗料を製造するのに適した、ビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーを提供することにある。

#### 【0 0 0 6】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意検討した結果、特定のビニルアルコール系重合体を原料にしたビニルアセタール系重合体を用いることで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーを提供する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明において、ビニルアセタール系重合体は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化することにより製造される。

#### 【0008】

本発明においてビニルアセタール系重合体の製造に用いられるビニルアルコール系重合体（以下「PVA」と略記する）の重合度は30～700であり、50～600が好ましく、100～550がより好ましい。PVAの重合度が30未満の場合には、PVAを工業的に製造するのが困難になり、重合度が700を超えると、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる。

#### 【0009】

本発明において、PVAの重合度とは粘度平均重合度を意味し、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29) (1 / 0.62)$$

#### 【0010】

本発明においてPVAのけん化度は80.0～99.99モル%であり、85～99.5モル%が好ましく、90～99モル%がさらに好ましく、92～98

． 5 モル % が特に好ましい。けん化度が 8 0 モル % 未満の場合には、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる場合があり、けん化度が 9 9 . 9 9 モル % を超える場合には、P V A を製造するのが困難になる。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明においてビニルアセタール系重合体の原料に用いられる P V A は、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有していることが必要である。このようなイオン基としては、カルボン酸またはその塩、スルホン酸またはその塩、リン酸またはその塩などのアニオン性イオン基、および 1 級～ 3 級アミンのアンモニウム塩、 4 級アンモニウム塩などのカチオン性イオン基などが挙げられる。これらの中でも、カルボン酸もしくはスルホン酸、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩が好ましい。

#### 【 0 0 1 2 】

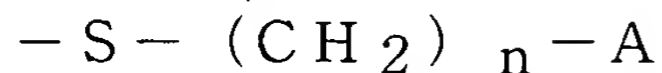
ビニルアセタール系重合体の原料に用いられる P V A において、P V A 末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の平均含有量は、全単量体単位に対して 0 . 1 5 モル % 以上であることが好ましく、0 . 2 モル % 以上がさらに好ましい。イオン基の含有量が 0 . 1 5 モル % に満たないと、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる場合がある。一方、P V A 末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の平均含有量について厳密な意味での上限は存在しないが、含有量がいたずらに多いと P V A の製造が困難になるので、その量は 6 モル % を超えないのがよく、5 モル % 以下がより好ましく、4 モル % 以下がとくに好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

P V A の末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の含有量は、プロトン NMR のピークから求めることができる。すなわち、P V A をけん化度 9 9 . 9 5 モル % 以上に再けん化し、十分にメタノール洗浄を行った後、9 0 ℃ で減圧下に 2 日間乾燥を行って分析用の P V A を作成し、溶媒として DMSO - d 6 を用いてプロトン NMR の測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク（2 . 6 ～ 2 . 8 p p m）からイオン基の含有量を算出する。

## 【0014】

本発明において用いられるPVAについてその末端の構造を示すならば、下記式のとおりである。



(上記式において、nは1～10の整数であり、Aは-COOXまたは-SO<sub>3</sub>Xであり、ここでXは水素原子、アルカリ金属またはNH<sub>4</sub>である)

## 【0015】

本発明において、PVAの末端にスルフィド結合を介してイオン基を導入する方法として、ビニルエステル系単量体のラジカル重合を、イオン基を有するメルカプタンの共存下に行う連鎖移動重合法を採用することができる。この方法に基づく変性PVAの製造については、特開昭57-28121号公報、特開昭57-105410号公報、特開平1-26602号公報などに詳述されている。

## 【0016】

ビニルエステル系単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニルなどが挙げられ、これらの中でも酢酸ビニルが好ましい。

## 【0017】

イオン基を有するメルカプタンとしては、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプトブタン酸、5-メルカプトペンタン酸、6-メルカプトヘキサン酸、8-メルカプトオクタン酸などのメルカプトカルボン酸；メルカプトメタンスルホン酸、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、4-メルカプトブタンスルホン酸、5-メルカプトペンタンスルホン酸、6-メルカプトヘキサンスルホン酸、8-メルカプトオクタンスルホン酸などのメルカプトスルホン酸；メルカプトメタンホスホン酸、2-メルカプトエタンホスホン酸、3-メルカプトプロパンホスホン酸、4-メルカプトブタンホスホン酸、5-メルカプトペンタンホスホン酸、6-メルカプトヘキサンホスホン酸、8-メルカプトオクタンホスホン酸などのメルカプトホスホン酸；メルカプトメタンモノリン酸エステル、2-メルカプトエタンモノリン酸エステ

ル、3-メルカプトプロパンモノリン酸エステル、4-メルカプトブタンモノリン酸エステル、5-メルカプトペンタンモノリン酸エステル、6-メルカプトヘキサンモノリン酸エステル、8-メルカプトオクタンモノリン酸エステルなどのメルカプトアルカンモノリン酸エステル；メルカプトメタントリメチルアンモニウムクロライド、2-メルカプトエタントリメチルアンモニウムクロライド、3-メルカプトプロパントリメチルアンモニウムクロライド、4-メルカプトブタントリメチルアンモニウムクロライド、5-メルカプトペンタントリメチルアンモニウムクロライド、6-メルカプトヘキサントリメチルアンモニウムクロライド、8-メルカプトオクタントリメチルアンモニウムクロライドなどのメルカプトアルキル基含有4級アンモニウム塩などが挙げられ、これらの中でもメルカプトカルボン酸およびメルカプトスルホン酸が好ましい。

#### 【0018】

本発明の効果を損なわない範囲であれば、PVAにはビニルアルコール単位およびビニルエステル単位以外の単量体単位が含有されていてもよい。このような単位としては、エチレン、プロピレン、イソブテンなどの $\alpha$ -オレフィン類；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などに由来するカルボキシル基を有する単量体；アクリル酸またはその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸またはその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピルなどのメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミドなどのアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミドなどのメタクリルアミド誘導体；N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテルなどのヒドロキシ基含有ビニルエーテル類；アリルアセテート、プロピルアリ

ルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテルなどのアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン類、酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オールなどのヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などに由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミンなどに由来するカチオン基を有する単量体が挙げられる。これらの単量体の含有量は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。

#### 【0019】

本発明において用いられる、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAは、前述のイオン基を有するメルカプタンを用いた上に、さらに2-メルカプトエタノール、n-ドデシルメルカプタンなどのチオール化合物を用いて酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合させ、得られるビニルエステル系重合体をけん化することによっても製造することができる。

#### 【0020】

イオン基を有するメルカプタンの共存下にビニルエステル系単量体をラジカル重合させる方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が採用される。その中でも、無溶媒で重合を行う塊状重合法またはアルコールなどの溶媒中で重合を行う溶液重合法が通常採用される。PVAの末端にイオン基を有するメルカプタンを効率よく導入するには、ビニルエステル系単量体の反応率に応じて該メルカプタンを添加することが望ましい。その具体

的な方法として、重合系内においてビニルエステル系単量体と該メルカプタンのモル濃度が一定になるように調整する方法が挙げられる。溶液重合法を採用して重合を行う際に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。重合に使用される開始剤としては、 $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-バレロニトリル)などのアゾ系開始剤、および過酸化ベンゾイル、*n*-プロピルパーオキシカーボネートなどの過酸化物系開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0℃～150℃の範囲が適当である。

#### 【0021】

前述した方法にしたがって、イオン基を有するメルカプタンの共存下にビニルエステル系単量体をラジカル重合させることにより得られたビニルエステル系重合体は、アルコールまたはジメチルスルホキシド溶液中でけん化され、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAが得られる。

#### 【0022】

ビニルエステル系重合体をけん化するに際し、触媒として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質が用いられる。アルカリ性物質はビニルエステル単位に対するモル比で0.004～0.5で用いられるのが好ましく、0.005～0.05が特に好ましい。アルカリ性物質はけん化反応の初期に一括して添加してもよいし、あるいはけん化反応の途中で追加添加してもよい。

けん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく、メタノールを用いるにあたり含水率を0.001～1重量%に調整するのが好ましく、0.003～0.9重量%がより好ましく、0.005～0.8重量%が特に好ましい。

#### 【0023】

ビニルエステル系重合体をけん化する際に、ビニルエステル系重合体の濃度を10～70%にするのが好ましく、20～65%がより好ましい。けん化反応の温度は、5～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましい。けん化反応の時

間は、5 分間～1 0 時間が好ましく、1 0 分間～5 時間がより好ましい。ビニルエステル系重合体のけん化を行う方法としては、バッチ法や連続法など公知の方法が適用可能である

#### 【0 0 2 4】

ビニルエステル系重合体をけん化することにより得られた末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する P V A は、次いで洗浄に付される。

使用可能な洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、ヘキサン、水などが挙げられ、これらの中でもメタノール、酢酸メチル、水を単独でまたは混合液として用いるのが好ましい。

洗浄液は、P V A 1 0 0 重量部に対して通常 2 ～1 0 0 0 0 重量部の量で用いられるのが好ましく、3 ～3 0 0 0 重量部がより好ましい。洗浄時の温度は、5 ～8 0 ℃が好ましく、2 0 ～7 0 ℃がより好ましい。洗浄の時間は、2 0 分間～1 0 時間が好ましく、1 時間～6 時間がより好ましい。P V A を洗浄する方法としてはバッチ法や向流洗浄法など公知の方法が適用可能である。

#### 【0 0 2 5】

上記の方法により製造された末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する P V A は、公知の方法にしたがって、酸性条件下含水溶媒中でアセタール化され、ビニルアセタール系重合体を得られる。本発明において用いられるビニルアセタール系重合体はアセタール化度が 4 5 ～8 0 モル%であり、5 0 ～8 0 モル%が好ましく、6 0 ～8 0 モル%が特に好ましい。ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が 4 5 モル%に満たない場合には、アセタール化反応により得られる粉末状の反応生成物の回収が困難になる場合があり、あるいは低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になることがある。この場合、印刷または塗装により形成された塗膜の耐久性に問題が生じることがある。ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が 8 0 モル%を超えると、ビニルアセタール系重合体の製造が困難になる場合がある。

#### 【0 0 2 6】

末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する P V A をアセタール化する方法としては、例えば、a) 該 P V A を水に加熱溶解して 5 ～3 0 %濃度の水溶

液を調製し、これを 5 ～ 5 0 ℃まで冷却した後、所定量のアルデヒドを加えて - 1 0 ～ 3 0 ℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液の pH を 1 以下にしてアセタール化反応を開始する方法、b) 該 P V A を水に加熱溶解して 5 ～ 3 0 % 濃度の水溶液を調製し、これを 5 ～ 5 0 ℃まで冷却し、酸を添加することにより水溶液の pH を 1 以下にした後 - 1 0 ～ 3 0 ℃まで冷却し、所定量のアルデヒドを加えてアセタール化反応を開始する方法などが挙げられる。

アセタール化反応に要する時間は通常 1 ～ 1 0 時間程度であり、反応は攪拌下に行うことが好ましい。また、上述した方法でアセタール反応を行った場合に、ビニルアセタール系重合体のアセタール化度が上昇しない場合には、5 0 ～ 8 0 ℃程度の高い温度で反応を継続してもよい。

アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を濾過し、アルカリ水溶液中で中和した後、水洗、乾燥することにより、目的とするビニルアセタール系重合体を得られる。

#### 【 0 0 2 7 】

アセタール化反応に用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。好ましいアルデヒド化合物の例は炭素数 4 以下のアルキルアルデヒド、およびベンズアルデヒドであり、特にブチルアルデヒドが好ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

アセタール化反応の際に使用される酸としては、通常、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や p - トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。また、アセタール化反応後に得られる粉末状の反応生成物を中和するのに用いられるアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物のほか、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン系化合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

P V A 中に含まれる末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の含有量

は、該PVAをアセタール化することによって変化しない。すなわち、本発明におけるポリビニルアセタール系重合体には、その原料として用いられるPVAと同じ量の末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基が含まれる。

なお、本発明におけるポリビニルアセタール系重合体の末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の含有量は、プロトンNMRのピークから求めることができる。すなわち、分析用に調製したポリビニルアセタール系重合体について、溶媒としてDMSO-d6またはメタノール-d4を用いてプロトンNMRの測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク(2.6~2.8 ppm)からイオン基の含有量を算出する。

#### 【0030】

本発明のインキまたは塗料用バインダーにおいて、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30~700、けん化度が80.0~99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45~80モル%のビニルアセタール系重合体(A)は、重合度が30~1000、けん化度が80.0~99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45~80モル%のビニルアセタール系重合体(B)と、 $5/95 \leq (A)/(B) \leq 100/0$ の重量比で併用することができる。ビニルアセタール系重合体(A)と併用されるビニルアセタール系重合体(B)について、その重合度が30未満の場合には、PVAの工業的に製造するのが困難になり、重合度が1000を超えると、低溶液粘度でかつ高固形分比率(高顔料含有率)のインキおよび塗料を得るのが困難になる。また、ビニルアセタール系重合体(B)のけん化度が80モル%未満の場合には、低溶液粘度でかつ高固形分比率(高顔料含有率)のインキおよび塗料を得るのが困難になる場合があり、けん化度が99.99モル%を超える場合には、PVAを製造するのが困難になる。

#### 【0031】

(A) および (B) の2種類のビニルアセタール系重合体は、 $5/95 \leq (A)/(B) \leq 100/0$ の重量比で用いられる必要があり、(A)/(B)の重量比の下限は10/90がより好ましく、20/80がさらに好ましい。(A)

／（B）が5／95未満の場合には、（A）を使用することにより効果が発現しないことがあり、低溶液粘度でかつ高固形分比率（高顔料含有率）のインキおよび塗料を得るのが困難になる。

#### 【0032】

（A）および（B）を混合する方法としては、（A）および（B）をそれぞれ別途に製造しておいて、両者を必要時に混合するという方法によってもよいし、あるいは末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体と、重合度が30～1000、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体とを混合した水溶液を調製し、これを前述したアセタール化反応に付することによって、（A）と（B）が混合された状態のビニルアセタール系重合体を得るという方法によってもよい。

（A）および（B）の2種類のビニルアセタール系重合体を併用する場合に、ビニルアセタール系重合体（A）の原料に用いられるPVAに含まれるPVA末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の平均含有量は、ビニルアセタール系重合体（A）の原料に用いられるPVAとビニルアセタール系重合体（B）の原料に用いられるPVAの合計の全単量体単位に対して0.15モル%以上であることが好ましい。

#### 【0033】

本発明のインキまたは塗料用バインダーは、インキまたは塗料における含有量として好ましくは1～35重量%、さらに好ましくは5～25重量%の範囲で用いられる。インキおよび塗料は、例えば、5～25重量%の顔料、および5～25重量%のビニルアセタール系重合体のほか、溶媒を含んでいてもよい。

#### 【0034】

インキまたは塗料に含まれる顔料としては、従来から公知のあらゆる有機または無機顔料が適している。また、用いられる溶媒としては、エチルアルコールなどのアルコール類や酢酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

#### 【0035】

また、このようなインキまたは塗料において、上記した特定のビニルアセター

ル系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーは、エクステンダー樹脂、助剤などと組み合わせて使用することができる。また、上記ビニルアセタール系重合体は、単にインキの添加剤として使用することもできる。

#### 【0 0 3 6】

本発明のインキまたは塗料用バインダーを用いた場合には、該インキまたは塗料用バインダーを含む溶液に 1 種または 2 種以上の顔料を添加し、得られた顔料ペーストを混練した後に得られる溶液の粘度が、使用したビニルアセタール系重合体の粘度から予測される溶液の粘度よりも低く、従来公知のビニルアセタール系重合体をインキまたは塗料用バインダーとして用いた場合と比較して、溶液の粘度を著しく低下させることができるという効果がもたらされる。このことは、インキまたは塗料の粘度を調整する際に使用されるワニスまたは溶媒の量を低減できるということと、顔料の含有量を増加させることができるということを意味している。その結果、本発明のインキまたは塗料用バインダーは、最適の粘度のままで着色の程度を高くすることができ、あるいは着色の程度を変えずに粘度をより低くすることができ、インキおよび塗料に必要とされていた要求性能を満たすことができる。

#### 【0 0 3 7】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」および「%」は特に断らない限り重量基準を意味する。

#### 【0 0 3 8】

##### [PVAの分析方法]

PVAの分析は、特に断らない限り J I S - K 6 7 2 6 に記載の方法にしたがって行った。

PVAの末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の量は、前述の方法にしたがって、5 0 0 M H z のプロトン N M R 測定装置 ( J E O L G X - 5 0 0 ) を用いて求めた。

#### 【0 0 3 9】

## [ビニルアセタール系重合体の分析方法]

ビニルアセタール系重合体のアセタール化度は、DMSO-d<sub>6</sub>に溶解したサンプルを500MHzのプロトンNMR測定装置（JEOL GX-500）を用いて求めた。

## 【0040】

## 合成例（PVAの合成）

攪拌機、還流管、およびディレー溶液の添加口を備えた6Lのセパラブルフラスコに酢酸ビニル2800g、メタノール680gを仕込み、60℃に昇温した後、30分間窒素ガスによるバブリングを行い系中を窒素置換した。連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸の10重量%メタノール溶液を調製し、これに窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。この溶液7.4gを上記フラスコ内に添加し、フラスコの内温を60℃に調整した。重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2.5gをメタノール20gに溶解し、上記フラスコに添加して重合を開始した。重合中は重合温度を60℃に維持し、3-メルカプトプロピオン酸の10重量%メタノール溶液を連続的に添加して重合を実施した。5時間経過後、重合率が70%となったところで、フラスコを冷却して重合を停止した。なお、重合中に連続的に添加した3-メルカプトプロピオン酸の10重量%メタノール溶液の量は193gであった。次いで、フラスコ内にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル系重合体を70%含有するメタノール溶液を得た。

ビニルエステル系重合体を70%含有するメタノール溶液を用い、これに相当量のメタノール、水酸化ナトリウム10重量%を含有するメタノール溶液をこの順番で加え、40℃でけん化反応を開始した。なお、けん化反応開始時のビニルエステル系重合体の固形分濃度は55重量%であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加は攪拌下に行われ、水酸化ナトリウムの添加量はビニルエステル系重合体の酢酸ビニル単位に対するモル比で0.012であった。水酸化ナトリウムを含有するメタノール溶液の添加を開始して約2分後に得られたゲル化物を粉碎器にて粉碎し、40℃で1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬

を用いて中和が終了したことを確認した後、白色のPVA固体を濾別した。得られたPVA固体に5倍量のメタノールを加え室温で3時間放置するという操作でPVA固体を洗浄した。上記の洗浄操作を3回繰り返した後、遠心法により脱液したPVAを乾燥機に入れ、70℃で2日間放置して乾燥を行った。このようにして得られたPVA（PVA-1）の分析値を表1に示す。

また、これとは別に、上記のビニルエステル系重合体をけん化度99.95モル%以上にけん化し、3日間メタノールソックスレー抽出し十分に洗浄を行った後、90℃で減圧下に2日間乾燥を行って分析用のPVAを作成した。溶媒としてDMSO-d<sub>6</sub>を用いてプロトンNMRの測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク（2.6 ppm）からイオン基の含有量を算出した結果、0.82モル%であった。

反応条件を種々変化させることにより、各種のPVA（PVA-2～PVA-18）を合成した。各PVAについてその分析値を表1に示す。

【0041】

【表 1】

PVA重合体	重合度	けん化度 (モル%)	スルフト 末端基含有量 (モル%)
PVA-1	200	95.2	3-MPA 0.82
PVA-2	500	95.4	3-MPA 0.28
PVA-3	80	97.1	3-MPA 2.18
PVA-4	300	97.2	3-MPA 0.52
PVA-5	200	95.4	3-MPS 0.84
PVA-6	200	95.8	3-MPP 0.79
PVA-7	200	96.2	3-MPT 0.81
PVA-8	200	95.3	3-MPA 0.17
PVA-9	200	95.4	3-MPA 0.12
PVA-10	200	99.5	3-MPA 0.82
PVA-11	200	91.5	3-MPA 0.82
PVA-12	200	95.2	—
PVA-13	500	95.3	—
PVA-14	300	97.2	—
PVA-15	80	97.0	—
PVA-16	850	95.3	3-MPA 0.18
PVA-17	850	95.4	—
PVA-18	200	75.2	3-MPA 0.82

3-MPA: 3-メルカプトプロパノ酸

3-MPS: 3-メルカプトプロパンスルホン酸

3-MPP: 3-メルカプトプロパンスルホン酸

3-MPT: 3-メルカプトプロパントリメチルアンモニウムクロライド

## 【0 0 4 2】

## 実施例 1

(ビニルアセタール系重合体の合成)

540 g の PVA (PVA-1) を水 6600 ml 中に投入し、攪拌下に 90℃ まで昇温して溶解させた後、30℃ まで冷却し、ブチルアルデヒド 276 g を添加して分散させた後 0℃ まで冷却し、20% 濃度の塩酸溶液 1090 ml を添加し、反応を開始した。塩酸溶液の添加が終了してから、その反応溶液を 3 時間かけて 30℃ にまで加温し、そしてこの温度を更に 2 時間維持した。析出した粒状物を濾別してこれを水で十分に洗浄し、中和させるために、10% 水酸化ナトリウム溶液 350 ml を得られた生成物の懸濁液に添加し、これを再び穏やかに加温した。さらに、水で洗浄することによって過剰のアルカリを除去した後、生成物を乾燥した。得られたビニルアセタール系重合体 (VAP-1) の分析値を表 2 に示す。なお、該ビニルアセタール系重合体を 90℃ で減圧下 2 日間乾

燥した後、溶媒としてDMSO-d<sub>6</sub>を用いてプロトンNMRの測定を行い、硫黄原子に結合するメチレンに由来するピーク（2.6 ppm）からイオン基の含有量を算出した結果、原料として用いたPVA-1のそれと同量であった。

（顔料分散液の粘度：カップ流出時間）

数種類の固形分濃度が異なるビニルアセタール系重合体（VAP-1）のエタノール溶液を調製し、これらの溶液の流出時間をDIN 4mmカップ（DIN 53211/23℃）で測定した後、流出時間が20秒になるように濃度を調節したビニルアセタール系重合体（VAP-1）のエタノール溶液400gを調製した。このエタノール溶液に顔料（Hostaperm Blue B 2G）100gを添加し、これらの混合物を均質化し、ガラスビーズを用いて30分間、冷却しながら練磨した。篩を用いてそのミルベースをビーズから分離した顔料分散液について流出時間をDIN 6mmカップ（DIN 53211/23℃）で測定した。その結果を表2に示す。

（顔料分散液中の顔料含有量）

カップ流出時間の測定に用いた顔料分散液についてその23℃におけるヘプラー粘度が1.0 mPa・sとなるようにエタノールで希釈し、その溶液中に含まれる顔料含有量を算出した。その結果を表2に示す。なお、顔料含有量は、比較例1において測定された顔料含有量を1.0としたときの比率（倍）で示した。

#### 【0043】

##### 実施例2～10

表1に示す重合度が200のPVA（PVA-1、PVA-5～PVA-11）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表2に示す。

#### 【0044】

##### 比較例1～4

表1に示す重合度が200のPVA（PVA-1、PVA-12およびPVA-18）を用い、実施例1と同様の方法でビニルアセタール系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を

表 2 に示す。

【0045】

【表 2】

	PVA 重合体	アクリル の種類	アセチル化度 (モル%)	ビニルアセチル系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) <sup>1)</sup>
実施例 1	PVA-1	ブチルアクリル	68.5	VAP-1	10	3.2
実施例 2	PVA-5	ブチルアクリル	67.7	VAP-2	11	3.1
実施例 3	PVA-6	ブチルアクリル	66.3	VAP-3	16	1.4
実施例 4	PVA-7	ブチルアクリル	71.4	VAP-4	17	1.3
実施例 5	PVA-8	ブチルアクリル	65.3	VAP-5	13	2.4
実施例 6	PVA-9	ブチルアクリル	66.8	VAP-6	14	1.8
実施例 7	PVA-10	ブチルアクリル	64.8	VAP-7	13	2.2
実施例 8	PVA-11	ブチルアクリル	68.5	VAP-8	13	2.1
実施例 9	PVA-1	プロピオンアクリル	67.1	VAP-9	16	1.5
実施例 10	PVA-1	ブチルアクリル	56.5	VAP-10	13	2.1
比較例 1	PVA-12	ブチルアクリル	68.9	VAP-11	25	1.0
比較例 2	PVA-18	ブチルアクリル	68.8	VAP-12	22	1.0
比較例 3	PVA-12	プロピオンアクリル	67.5	VAP-13	28	0.8
比較例 4	PVA-1	ブチルアクリル	41.2	VAP-14	26	0.9

1) 比較例1の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0046】

実施例 11 および比較例 5

表 1 に示す重合度が 500 の PVA (PVA-2 および PVA-13) を用い、実施例 1 と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成してカップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表 3 に示す。

【0047】

【表 3】

	PVA 重合体	アクリル の種類	アセチル化度 (モル%)	ビニルアセチル系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) <sup>1)</sup>
実施例 11	PVA-2	ブチルアクリル	66.6	VAP-15	18	2.9
比較例 5	PVA-13	ブチルアクリル	66.3	VAP-16	35	1.0

1) 比較例5の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0048】

比較例 6 および 7

表 1 に示す重合度が 850 の PVA (PVA-16 および PVA-17) を用い、実施例 1 と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成してカップ流出時

間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表4に示す。

【0049】

【表4】

	PVA 重合体	アクリド の種類	アセチル化度 (モル%)	ビニルアセチル系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) <sup>1)</sup>
比較例 6	PVA-16	ブチルアクリド	69.5	VAP-17	40	1.0
比較例 7	PVA-17	ブチルアクリド	69.2	VAP-18	45	1.0

1) 比較例7の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0050】

実施例12～14および比較例8

表1に示す重合度が80および300のPVA（PVA-3、PVA-4、PVA-14およびPVA-15）から2種類を選択し、これを平均重合度が250となる割合で混合して用いた以外は、実施例1と同様の方法でビニルアセチル系重合体を合成し、カップ流出時間、および顔料分散液中における顔料含有量を求めた。その結果を表5に示す。

なお、実施例13および実施例14において、使用したPVA中に含まれる、末端にスルフィド結合を介して結合したイオン基の平均含有量は、全単量体単位に対して0.42モル%であった。

【0051】

【表5】

	PVA 重合体	アクリド の種類	アセチル化度 (モル%)	ビニルアセチル系 重合体	流出時間 (秒)	顔料含有量 (倍) <sup>1)</sup>
実施例 12	PVA-3/PVA-4 =19/81	ブチルアクリド	68.5	VAP-19	12	3.1
実施例 13	PVA-3/PVA-14 =19/81	ブチルアクリド	67.5	VAP-20	14	2.2
実施例 14	PVA-4/PVA-15 =81/19	ブチルアクリド	68.2	VAP-21	13	2.7
比較例 8	PVA-14/PVA-15 =81/19	ブチルアクリド	68.7	VAP-22	28	1.0

1) 比較例8の顔料含有量を1.0としたときの比率(倍)

【0052】

表2～表4の結果から、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有する、重合度が30～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコ

ール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（実施例1～11）は、これらの条件を満たさないビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（比較例1～7）と比較して、顔料分散液の粘度が低い上、顔料分散液に含まれる顔料含有量が高いことが分かる。

また、表5の結果から、末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAの2種類を混合してアセタール化し、得られたビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（実施例12）、および末端にスルフィド結合を介してイオン基を含有するPVAと通常のPVAとを混合してアセタール化し、得られたビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（実施例13および14）は、通常のPVAの2種類を混合し、得られたビニルアセタール系重合体を用いた場合に得られる顔料分散液（比較例8）と比較して、顔料分散液の粘度が低い上、顔料分散液に含まれる顔料含有量が高いことが分かる。

### 【0053】

#### 【発明の効果】

本発明のインキまたは塗料用バインダーからは、溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインキ分散性を有するインキまたは塗料を製造することができる。このようにして得られるインキまたは塗料は、印刷に用いられるインキが所望の粘度において高い顔料含有率を有しており、印刷により形成された塗膜の厚さが薄い場合でも、色の強度が大きいなどの優れた特長を備えているので、高速で運転される印刷機に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶液粘度が低いうえに固形分比率が高く（顔料含有率が高く）、十分なインク分散性を有するインキまたは塗料を製造するのに適した、ビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーを提供する。

【解決手段】 末端にスルフィド結合を介したイオン基を含有する、重合度が30～700、けん化度が80.0～99.99モル%のビニルアルコール系重合体をアセタール化して得られる、アセタール化度が45～80モル%のビニルアセタール系重合体からなるインキまたは塗料用バインダーにより上記課題が解決される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 4 0 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

- |          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 9 日   |
| [変更理由]   | 新規登録                |
| 住 所      | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 |
| 氏 名      | 株式会社クラレ             |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 2 2 日 |
| [変更理由]   | 名称変更                |
|          | 住所変更                |
| 住 所      | 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 |
| 氏 名      | 株式会社クラレ             |